

PET 天津联合聚酯切片2790D

产品名称	PET 天津联合聚酯切片2790D
公司名称	北京新塑世纪商贸有限公司
价格	8500.00/吨
规格参数	货号:003 数量:500 产地:北京
公司地址	北京房山区燕山迎风街9号百合大厦A216
联系电话	010-80345587 13581512778

产品详情

PET 天津联合聚酯切片2790D

首先向分散介质中加入丙烯酸盐单体，搅拌溶解，然后再加入丙烯腈、丙烯酸酯类单体、丙烯酰胺类单体以及所需助剂(也可不加入助剂)，在惰性气氛下升温至40 ~

80 ，待温度恒定后加入引发剂进行聚合反应2 ~ 24h，得到聚合物分散液，后通过沉淀、过滤、洗涤

、干燥、粉碎、过筛即得丙烯腈共聚物粘合剂。解决的第三个技术问题是上述丙烯腈共聚物粘合剂在锂离子电池正极片及涂

覆隔膜中的应用。本发明要解决的第四个技术问题是提供一种锂离子电池用正极片，包括正极材料和粘

合剂，所述粘合剂为上述丙烯腈共聚物粘合剂，粘合剂的使用量占总固量的0.5 ~ 5wt%，优选为1 ~ 3wt

%。本发明要解决的第五个技术问题是提供一种锂离子电池用涂覆隔膜，包括基膜、填料和粘合剂，所

述粘合剂为上述丙烯腈共聚物粘合剂，粘合剂的使用量占总固量的1 ~ 40wt%，优选为5 ~ 20wt%。本发

明的有益效果：本发明的粘合剂，以丙烯腈单体为主体，在丙烯腈中加入丙烯酸酯类单体、强极性的丙烯酰胺或其衍生物类单体、丙烯酸盐类单体进行共聚，从而在保持丙烯腈聚合物分子强大的粘附力或分子间作用力的同时，赋予聚合物胶膜以柔韧性、电解液亲和性以及电解液中适当的溶胀度，从而提高了锂离子电池的能量密度和循环性能。使用本发明的丙烯腈共聚物粘合剂制备的涂覆隔膜具有优异的电池性能。附图说明图1为本发明实施例9中不同粘合剂制成的电池的循环容量保持率。图2为本发明实施例9中不同粘合剂制成的电池的循环厚度膨胀率。具体实施方式本发明要解决的技术问题是提供一种丙烯腈共聚物粘合剂，其以丙烯腈为主要聚合单体，通过在丙烯腈单体中引入丙烯酸酯类单体，可降低丙烯腈聚合物玻璃化温度、提高聚合物柔韧性，同时引入丙烯酰胺或其衍生物单体控制粘合剂在电解液中的溶胀度在10~68%范围内。优选的，本发明所述的丙烯腈共聚物粘合剂为在电解液中的溶胀度在上述范围内的丙烯腈共聚物。本发明所述的丙烯腈共聚物粘合剂在电解液中的溶胀度在10~68%范围内。当粘合剂在电解液中的溶胀度大于68%时，电极片中活性材料粒子之间的间距过大，增加粒子之间电子跃迁的阻力，电池内阻增大和容量降低，同时，电极片膨胀，电芯厚度增加，且在充放电循环过程中电极活性材料容易从集流体上分离，循环性能变差；当粘合剂在电解液中的溶胀度小于10%时，在充放电过程中无法有效缓冲电极活性材料体积周期性的变化，电极活性材料涂层发生破裂，增大了电池的内阻并且降低了电池的循环寿命；当粘合剂在电解液中的溶胀度在10~68%范围内时，能有效缓冲电极活性材料体积的变化，减少电极活性材料涂层的破裂，并且抑制了电极的过度溶胀，改善了电池的容量和循环寿命。本发明所述粘合剂的溶胀度为其浸渍电解液溶剂时的溶胀度，具体为通过如下测试方法求得的

值。首先，将粘合剂的NMP溶液倒入特定的容器内，烘烤使NMP溶剂挥发而制得粘合剂聚合物薄膜，薄膜

的厚度控制在100 μ m，将其剪裁成长50mm x 宽50mm的膜片。其次，将该膜片抽真空干燥24h后称重，然后

将完全干燥的膜片分别浸渍在常温(25)的电解液溶剂中72h或60 的电解液溶剂中24h后取出，擦去附

着在薄膜表面上的电解液溶剂后称取膜片吸收电解液溶剂的重量。该膜片常温(25)或高温下60 的浸

渍于电解液溶剂前后的重量的增加率(%)即为该粘合剂常温(25)或高温下60 的溶胀度。具体地在本

发明中，设计丙烯腈共聚物粘合剂包含以下重量百分比的结构单元：丙烯腈单元78 ~ 95%，丙烯酸酯类

单元1 ~ 10%，丙烯酰胺类单元2 ~ 15%。丙烯腈单元由丙烯腈引入，丙烯酸酯类单元可以由丙烯酸酯类

单体引入，丙烯酰胺类单元可以由丙烯酰胺类单体引入，此外，还可含有其他单元，比如丙烯酸盐类单

元。作为本发明的一个实施方式，可采用以下重量百分比的单体共聚而成：丙烯腈78 ~ 95%，丙烯酸酯

类单体1 ~ 10%，丙烯酰胺类单体2 ~ 15%。作为本发明的另一个实施方式，也可采用以下重量百分比的

单体共聚而成：丙烯腈78 ~ 95%，丙烯酸酯类单体1 ~ 10%，丙烯酰胺类单体2 ~ 15%，丙烯酸盐类单体2

~ 8%。加入了丙烯酸盐类单体，能够将高温溶胀度控制得更低。进一步，所述丙烯酸酯类单体包括通式

为 $CH_2 = CR_1-COOR_2$ 所示的化合物单体，其中， $R_1 = -H$ 或 $-CH_3$ ， R_2 表示烷基或环烷基。更进一步，所述丙

烯酸酯类单体优选自下述化合物：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁

酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸正戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯

、丙烯酸异辛酯；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯

酸正丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸正戊酯、甲基丙烯酸异戊酯、甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸异辛酯中的至少一种。所述丙烯酰胺类单体包含通式为

$CH_2 = CR_3CONHR_4$ 所示的化合物单体，其中 $R_3 = -H$ 或 $-CH_3$ ， R_4 表示 $-H$ 、烷基、环烷基或芳香基中的一种。

更进一步，所述丙烯酰胺类单体优选自下述化合物：丙烯酰胺、N-甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-

丁基丙烯酰胺、2-甲基丙烯酰胺中的至少一种。所述丙烯酸盐类单体包含通式为 $CH_2 = CR_5-COOM$ 所示的化

合物单体，其中 $R_5 = -H$ 或 $-CH_3$ ， $M = Li^+$ 、 Na^+ 或 K^+ 。进一步，所述丙烯酸盐类单体优选自下述化合物：丙

烯酸锂、丙烯酸钠、甲基丙烯酸锂、甲基丙烯酸钠中的至少一种。通常，采用直接加入等当量的丙烯酸

类单体和相应的氢氧化物、碳酸盐、碳酸氢盐进行中和，也是可行的方法。在本发明中，聚合上述所选

单体组合物来制备粘合剂的方法没有特别限定，可采用溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚

合法等方法中的任何一种。聚合反应优选在水相介质下进行，同时，可根据聚合反应的需要向体系中加入

链转移剂、乳化剂、分散剂等助剂。进一步的，上述丙烯腈共聚物粘合剂的制备方法具体为：向分散

介质中加入上述优选的单体组合物以及根据需要添加的助剂，然后向该体系加入可引发聚合反应发生的

引发剂，在一定温度条件下引发上述组合物进行聚合。所述聚合反应的助剂主要指链转移剂、乳化剂或

分散剂，包括乳液聚合中常用的醇类的链转移剂、离子型和非离子型乳化剂以及聚合物分散剂，这些助剂可以单独使用也可以组合两种以上使用。助剂的加入量相对于单体组合物总重量的0.1 ~

10%。油性引发剂包括有机过氧化物和偶氮化合物等。引发剂用量则占单体总重量的0.2 ~ 2.0%。更进一步的，本发明的

丙烯腈共聚物粘合剂的制备方法是：三元共聚物的制备方法为：首先向分散介质中通入惰性气体驱氧，

然后搅拌下加入丙烯腈、第二单体丙烯酸酯类单体、第三单体丙烯酰胺类单体以及根据需要可能使用的助剂，在惰性气氛下升温至40~80℃，待温度恒定后加入引发剂进行聚合反应2~24h，得到聚合物分散液，后通过沉淀、过滤、洗涤、干燥、粉碎、过筛即得丙烯腈共聚物粘合剂。四元共聚合物粘合剂的制备方法为：首先向分散介质中加入丙烯酸盐类单体，搅拌溶解，之后向搅拌着的分散介质中加入丙烯腈、第二单体丙烯酸酯类单体、第三单体丙烯酰胺类单体以及根据需要可能使用的助剂，在惰性气氛下升温至40~80℃，待温度恒定后加入引发剂进行聚合反应2~24h，得到聚合物分散液，后通过沉淀、过滤、洗涤、干燥、粉碎、过筛即得丙烯腈共聚物粘合剂。上述丙烯腈共聚物粘合剂在锂离子电池正极片及涂覆隔膜中的应用。一种锂离子电池用正极片，采用上述丙烯腈共聚物粘合剂，粘合剂的使用量占总固量的0.5~5wt%，优选为1~3wt%。作为一种实施方式，所述正极材料为LiFePO₄、LiCoO₂、LiNiO₂、Li(NixCoyMnz)O₂或LiMn₂O₄中的至少一种。一种锂离子电池用涂覆隔膜，采用上述丙烯腈共聚物粘合剂，粘合剂的使用量占总固量的1~40wt%，优选为5~20wt%。作为一种实施方式，所述隔膜的基膜为聚烯烃微孔膜、聚合物织造隔膜或聚合物非织造隔膜，填料为纳米级无机陶瓷颗粒或聚合物粉体材料中的至少一种。本发明的丙烯腈共聚物粘合剂，按本行业通用的涂覆隔膜制备路线和锂离子电池生产工艺制作涂覆隔膜和锂离子电池电极片，组装成铝塑膜软包装电池并进行电池性能测试考察。实施例1

本发明新型粘合剂的制备在反应容器中加入蒸馏水900份，启动搅拌，通入高纯氮气除氧1小时，然后加入丙烯酸甲酯4份、丙烯酰胺12份、丙烯腈84份，惰性气氛下加热至60℃并恒温；至反应4小时后结束。经过滤、烘干、粉碎、过筛后获得粘合剂。实施例2本

发明新型粘合剂的制备与实施例1基本相同，仅将丙烯酰胺的用量降低至5份，即丙烯酸甲酯、丙烯酰胺、丙烯腈的用量分别调整为4份、5份、91份。实施例3本发明新型粘合剂的制备在反应容器中加入蒸馏水900份，启动搅拌，加入甲基丙烯酸锂4份，并调节pH至7~9，然后通入高纯氮气除氧1小时，然后加入丙烯酸甲酯4份、丙烯酰胺8份、丙烯腈84份，加热至60℃并恒温。经过滤、烘干、粉碎、过筛后获得粘合剂。实施例4本发明新型粘合剂

的制备与实施例3基本相同，仅将丙烯酰胺和甲基丙烯酸的用量分别调整为6份和6份。实施例5本发明新型粘合剂的制备与实施例1基本相同，仅将丙烯酸甲酯换为等重量份的丙烯酸丁酯。实施例6本发明新型

粘合剂的制备与实施例4基本相同，仅将丙烯酸甲酯换为等重量份的丙烯酸丁酯。实施例7本发明新型粘合剂的制备在反应容器中加入蒸馏水890份，启动搅拌，通入高纯氮气除氧1小时，然后加入丙烯酸甲酯4份、丙烯酰胺5份、丙烯腈91份、无水乙醇10份，惰性气氛下加热至60℃并恒温；至反应4小时后结束。经过滤、烘干、粉碎、过筛后获得粘合剂。对比例1粘

合剂的制备在反应容器中加入蒸馏水400份，启动搅拌，通入高纯氮气除氧1小时，然后加入聚乙烯醇PVA

溶解，再加入丙烯酸甲酯10份、丙烯腈80份，加热至50℃并恒温；将0.7份偶氮二异丁腈引发剂溶于10份丙烯腈配成溶液加入到反应容器中开始反应，反应6小时后结束。经过滤、烘干、粉碎、过筛后获得粘合剂。对比例2粘合剂的制备与对比例1基本相同，仅将丙烯酸甲酯换为等重量份丙烯酸丁酯。对比例3粘

合剂的制备在反应容器中加入蒸馏水900份，启动搅拌，通入高纯氮气除氧1小时，然后加入丙烯酸甲酯5份、丙烯腈95份，惰性气氛下加热至60℃并恒温；对比例4粘合剂的制备与对比例2基本相同，

仅将丙烯酸丁酯和丙烯腈的用量分别调整为5份和85份。对比例5粘合剂的制备与对比例1基本相同，仅将

丙烯酸甲酯和丙烯腈的用量分别调整为20份和70份。粘合剂性能测试粘合剂柔韧性测定参考《GB/T1731-93漆膜柔韧性测定法》测定各实施例和对比例样品的柔韧性。将样品粉末配置成5%的NMP溶液，于聚四

氟乙烯板上烘烤制得 $100 \pm 20 \mu\text{m}$ 厚度的流延膜，用QTX型漆膜弹性试验器的使用方法，测定样品的柔韧性

。将胶膜按顺序紧压于轴棒1至轴棒7，绕轴棒弯曲180度，左右各90度，弯曲2-3秒钟，用四倍放大镜观

察胶膜不发生网纹、裂纹和断裂现象时，所通过小直径即为粘合剂胶膜的柔韧性指标。其中轴棒1至轴

棒7的半径或曲率半径为 $R_1 = 7.5\text{mm}$ ， $R_2 = 5\text{mm}$ ， $R_3 = 2.5\text{mm}$ ， $R_4 = 2\text{mm}$ ， $R_5 = 1.5\text{mm}$ ， $R_6 = 1\text{mm}$ ， $R_7 = 0.5\text{mm}$

。每组样品测量三次，取平均值，测试结果如表1所示。由表1可知，本发明所得粘合剂产生裂纹的轴棒

半径为1~1.5mm，表明本发明制得的粘合剂柔韧性好，能够用于锂离子电池。粘合剂溶胀性能测试将各

实施例和对比例粘合剂在400转/分搅拌、60℃条件下溶解于NMP中，配制为5%的溶液，溶解完后经100目

筛网过滤，于聚四氟乙烯板上烘烤制得 $100 \pm 20 \mu\text{m}$ 厚度的流延膜。将粘合剂干膜置于电解液溶剂(碳酸乙

烯酯EC 碳酸二乙酯DEC 碳酸二甲酯DMC = 2 : 1 : 1)中测试干膜在不同温度电解液溶剂中的溶胀度，溶

胀度用胶膜浸泡后的质量增加值与浸泡前的质量之比来表示。于25℃保温72小时测试低温溶胀性，于60

℃保温24小时测试其高温溶胀性。每种粘合剂设置5个平行实验，其结果取平均值。上述对照例及实施例

制备的粘合剂的干膜溶胀测试数据如表1所示。由表1可知，本发明制得的粘合剂的低温溶胀度为7.5~

18.1%，高温溶胀度为41.1~67.8%；而对比例中所得粘合剂的低温溶胀度为41.7~208%，高温溶胀度

为76.4~256%；可以发现，直接加入MA或BA等丙烯酸酯类单体进行共聚，会使粘合剂胶膜在电解液溶

剂

中发生过大的溶胀甚至是溶解，在这种情况下粘合剂将难以保证其应有的粘接能力；另一方面，在加入

MA或BA的同时，加入极性较高的AM、丙烯酸盐单体进行共聚，其粘合剂胶膜在电解液溶剂中的溶胀度得

到有效控制，粘合剂受电解液溶解的侵蚀减弱，能够更好地保持粘接能力和粘接效果。表1实施例和对照

例所得丙烯腈共聚物粘合剂的溶胀度实施例8使用本发明粘合剂制备的极片剥离强度首先将实施例6制得

粘合剂溶于NMP中，然后加入导电碳和钴酸锂，高速搅拌12h，得混合浆料。混合浆料通过电池涂布机涂

覆于铝箔上，于110℃温度下烘干。将烘干后的极片进行辊压，将原170 μm厚度的极片压实至107 μm。实

验1采用生产用PVDF粘合剂，实验2采用实施例6的粘合剂，两种极片所用正极材料相同，制备过程也相同

，实验1和实验2均设计5组平行实验，所得极片的剥离强度取平均值。浆料配比及所得极片的剥离强度

(90°剥离强度)如表2所示。由表可知，相较于PVDF的粘合剂用量，本发明所得的粘合剂仅需60%的用量

即可达到相同的极片剥离强度；粘合剂的比例的降低，活性物质钴酸锂的比例的提高，这对于提高电池

容量、减少粘合剂对锂离子电池的电性能的影响有积极的作用。表2极片剥离强度实验编号正极粘合剂粘

合剂比例钴酸锂比例导电碳比例极片剥离强度实验1PVDF2.0%96.0%2.0%162N/m实验2实施例

61.2%96.8%2.0%170N/m实施例9使用本发明粘合剂制备的锂离子电池性能以实施例8制得的钴酸

锂/PVDF电极和钴酸锂/PAN电极作为正极，以相同水性粘合剂制得相同的碳电极作为负极，组装成电池进

行性能对比测试，制作过程如下：正极片、负极片和隔膜通过卷绕、整形制得裸电芯，将裸电芯装入铝

塑壳后，通过真空烘烤、灌注电解液、真空封口，制成方形电芯，然后在电池测试仪上进行化成、充放电、循环寿命等性能测试。该实施例中，实验1和实验2各制备30只电池，实验1采用PVDF粘合剂，实验2采用实施例6的粘合剂。不同粘合剂制得的正极片在组装电池时所使用的负极片、隔膜、电解液及用量均相同。电池的基本参数如表3所示，表3中各组数据均为10只电池的平均值。电池的倍率性能如表4所示，表4中各组数据均为10只电池的平均值。另外还测试了电池70-96h高温的存储性能，结果如表5所示。表5中各组数据均为10只电池的平均值。可见，实验2的电池在容量、内阻、厚度、倍率性能方面均略优于实验1的电池，在高温存储性能上明显优于实验1的电池。电池循环性能测试中，每个实验选1只电池做1.0C常温循环性能，各实验的循环容量保持率随循环次数的衰减见图1。两种电池循环厚度膨胀率的比较图如图2所示。由图1可知，在1.0C常温循环性能测试中，当循环次数达到400次以上时，实验1的电池的容量保持率开始明显低于实验2的电池的容量保持率；由图2可知，当循环次数达到200次以上时，实验1的电池的厚度膨胀率开始明显高于实验2的电池的厚度膨胀率。